

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ CdS В МАТРИЦЕ СТЕКЛА*

Полупроводниковые наночастицы (НЧ) привлекают внимание ученых из различных областей науки. Такие материалы активно разрабатываются и исследуются для применения их в биологии, солнечной энергетике и лазерной технике. Одним из таких материалов является нанокompозит на основе силикатного стекла с наночастицами сульфида кадмия (CdS). Такая форма материала имеет ряд преимуществ: значительное время жизни, устойчивость к физическому и химическому внешнему воздействию и относительная простота синтеза. Синтез НЧ CdS в такой диэлектрической матрице основан на процессе осаждения из пересыщенного раствора в процессе термической обработки. Время и температура термообработки являются определяющими параметрами для данного направленного синтеза [1]. Уникальные оптические свойства НЧ в диэлектрической матрице обеспечивают возможность их применения в оптоэлектронных устройствах [2]. Потенциальными применениями таких стекол являются лазеры на квантовых точках [3], солнечные концентраторы [4], светодиоды, оптические переключатели [5] и т. д. Процесс производства таких материалов хорошо известен, поскольку он используется для изготовления обрезных светофильтров [6].

Средний размер и распределение НЧ по размерам определяются кинетикой роста. Как правило, рост частиц представляют как результат протекания конкурентных процессов: зародышеобразования и линейного роста. Кинетика роста полупроводниковых НЧ в стекле была описана в работах [7, 8] с точки зрения процесса оствальдовского роста. Такой процесс характеризуется ростом

* © Попов И. Д., Кузнецова Ю. В., Ремпель С. В., Ремпель А. А.

больших частиц за счет растворения более мелких частиц. Однако кинетика зародышеобразования и начального роста для НЧ с диаметром до 10 нм, проявляющих выдающиеся люминесцентные свойства, остается не описана. Кроме того, в данной работе изучается и то, как эти параметры влияют на оптические свойства и эффективность люминесценции.

Синтез образцов методом плавления шихты, состоящей из оксидов и сульфидов, при температурах около 1400 °С, был описан ранее [9]. Зародышеобразование и рост НЧ начинаются при температурах около температуры стеклования или выше (546 °С для данного состава) вследствие активации процессов диффузии. Для формирования НЧ CdS была проведена термообработка образцов. Изучение оптического поглощения и люминесценции проводили на спектрофлуориметре FS-5 в области длин волн от 230 до 1000 нм. Кинетику роста НЧ изучали с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) и рассеяния рентгеновских лучей в широких углах (WAXS).

По результатам работы было установлено, что формирование двухфазной системы «стекло – НЧ» аналогично процессу химического осаждения из водных растворов. Кроме этого, обнаружена корреляция между средним размером НЧ и параметрами термообработки (температура, время). Таким образом, время термообработки является инструментом для контроля среднего размера НЧ, при этом распределение по размерам остается неизменным. А температуру термообработки можно эффективно использовать для регулировки ширины распределения по размерам.

Осцилляции и пик экситонного поглощения в спектрах межзонного оптического поглощения указывают на квантование энергетических состояний электронов и дырок в НЧ со средним диаметром меньше 10 нм (рис. 1).

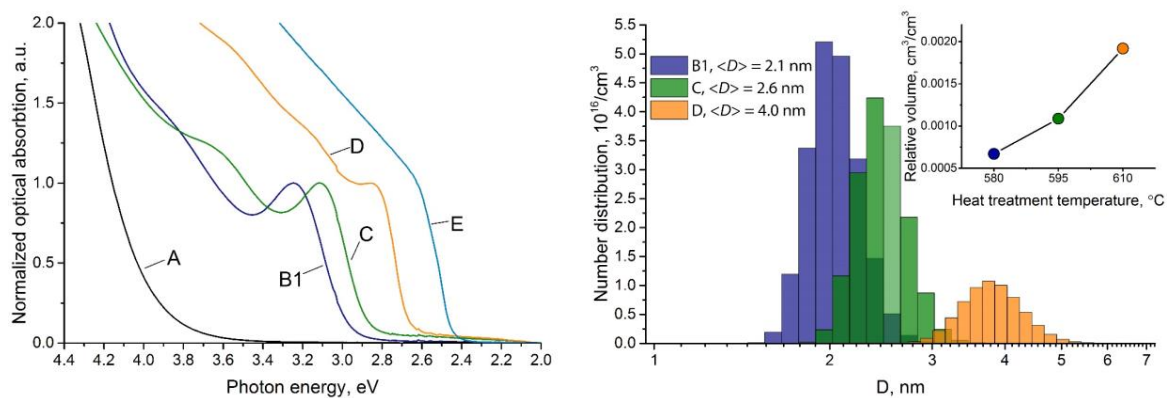


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (слева) образцов стекла с НЧ CdS. Распределение по размерам НЧ CdS (справа). На вставке показано увеличение объемной доли фазы CdS в зависимости от температуры термообработки

В то же время НЧ CdS со средним диаметром около 19,4 нм демонстрируют свойства микрокристаллического CdS. Как было установлено, такие НЧ обладают гексагональной кристаллической структурой (пространственная группа $P6_3mc$ и параметрами элементарной ячейки $a = 4,150(2)$ и $c = 6,372(2)$ Å. Однако для изучения как кристаллической структуры наночастиц с диаметром менее 10 нм, так и уточнение процессов их зарождения и роста, необходимо провести *in situ* эксперимент с применением синхротронного излучения. Кроме этого, точное определение дефектов остается важнейшей задачей для изучения влияния атомной структуры на оптические свойства. Эти знания важны для будущего применения стекол с НЧ в оптических системах.

Список литературы

1. Liu L., Risbud S. H. Quantum-dot size-distribution analysis and precipitation stages in semiconductor doped glasses // J. Appl. Phys. American Institute of Physics. – 1990. – V. 68, № 1. – P. 28–32.
2. Yoffe A. D. Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems // Advances in Physics – 2001. – V. 50, № 1. – P. 1–208. DOI: 10.1080/00018730010006608

3. *Klimov V. I. et al.* Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // *Science*. American Association for the Advancement of Science. – 2000. – V. 290, № 5490. – P. 314–317. DOI: 10.1126/science.290.5490.314
4. *Gallagher S. J. et al.* Quantum dot solar concentrator: Device optimisation using spectroscopic techniques // *Sol. Energy*. – 2007. – V. 81, № 4. – P. 540–547. DOI: 10.1016/j.solener.2006.07.006
5. *Voznesenskiy S. S. et al.* Dynamic laser-induced effects in nanocomposite systems based on the cadmium sulfide quantum dots in a silicate matrix // *Opt. Express*. Optical Society of America. – 2015. – V. 23, № 4. – P. 4415. DOI: 10.1364/OE.23.004415
6. *Weyl W.A.* Coloured glasses. Society of Glass Technology, 1999. – 541 p.
7. *Kellermann G. et al.* Nucleation and growth of $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ nanocrystals embedded in a borosilicate glass. Effects of sulfur content and two-step thermal annealing // *J. Non. Cryst. Solids*. – 2001. – V. 293–295. – P. 517–526.
8. *Potter B. G., Simmons J. H.* Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites // *Phys. Rev. B*. American Physical Society. – 1988. – V. 37, № 18. – P. 10838–10845. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.10838
9. *Popov I. D. et al.* Tuning of optical properties of CdS nanoparticles synthesized in a glass matrix // *J. Nanoparticle Res.* Springer Netherlands. – 2018. – V. 20, № 3. – P. 78-1–78-11. DOI: 10.1007/s11051-018-4171-0